

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001335362 A**

(43) Date of publication of application: **04.12.01**

(51) Int. Cl

**C04B 35/46  
C04B 35/495  
H01L 41/187**

(21) Application number: **2000155740**

(22) Date of filing: **26.05.00**

(71) Applicant: **TDK CORP**

(72) Inventor: **TSUKADA GAKUO  
NOMURA TAKESHI**

(54) **PIEZOELECTRIC CERAMIC AND  
PIEZOELECTRIC DEVICE USING IT**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide inexpensive piezoelectric ceramics having an excellent piezoelectric property and mechanical strength, and to provide a piezoelectric device using it.

**SOLUTION:** The piezoelectric ceramic includes a layered Bi compound and has a carbon content lower than 53 mass ppm after sintering. The ceramic is applied as a piezoelectric element such as a resonator or a filter and an element of various piezoelectric devices such as a pressure sensor for high temperature use.

**COPYRIGHT:** (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-335362

(P2001-335362A)

(43)公開日 平成13年12月4日 (2001.12.4)

(51)Int.Cl.  
C 0 4 B 35/46  
35/495  
H 0 1 L 41/187

識別記号

F I  
C 0 4 B 35/46  
35/00  
H 0 1 L 41/18

テ-マート\* (参考)  
J 4 G 0 3 0  
J 4 G 0 3 1  
1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-155740 (P2000-155740)

(22)出願日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 塚田 岳夫

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティ

ーディーケイ株式会社内

(72)発明者 野村 武史

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティ

ーディーケイ株式会社内

(74)代理人 100097180

弁理士 前田 均 (外2名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 圧電セラミックスおよびこれを用いた圧電デバイス

(57)【要約】

【課題】 圧電特性および機械的強度に優れ、安価に製造し易い圧電セラミックス、およびこれを用いた圧電セラミックデバイスを提供する。

【解決手段】 ピスマス層状化合物を含み、焼結後の炭素量が53質量ppm未満である圧電セラミックスであり、たとえば、圧電セラミックスレゾネータ、フィルターなどの圧電セラミック素子、および高温用圧力センサーなどの各種圧電デバイスの圧電体として用いることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ピスマス層状化合物を含み、焼結後の炭素量が5.3質量ppm未満である圧電セラミックス。

【請求項2】 前記ピスマス層状化合物が、組成式 $(Me^1_{1-x} Ln_x)_z Bi_z (Ti_{1-t} Me^2_t)_4 O_{1.5+y}$ で表され、前記組成式中の $x$ が $0 < x < 0.5$ 、 $y$ が $0.9 \leq y \leq 1.1$ 、 $z$ が $3.8 \leq z \leq 4.2$ 、 $t$ が $0 < t < 0.5$ 、 $\alpha$ が $0 < \alpha < 0.1$ 、 $Ln$ がランタノイド元素、 $Me^1$ がCa、BaおよびSrから選ばれる少なくとも1種の元素、 $Me^2$ がNb、Sb、Ta、WおよびVから選ばれる少なくとも1種の元素である複合酸化物を含有する請求項1記載の圧電セラミックス。

【請求項3】  $Me^3$ （ただし、 $Me^3$ は第一遷移金属（Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、CuおよびZnから選ばれる少なくとも1種の元素））の酸化物を、 $Me^3$  O換算で0.62質量%未満含有する請求項2記載の圧電セラミックス。

【請求項4】 焼結後の炭素量が1.9質量ppm超である請求項1～3の何れかに記載の圧電セラミックス。

【請求項5】 圧電セラミックスで構成してある圧電体を有し、前記圧電セラミックスが、ピスマス層状化合物を含み、焼結後の炭素量が5.3質量ppm未満である圧電デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ピスマス層状化合物を含む圧電セラミックスおよびこれを用いた圧電デバイスに関し、特に圧電特性を維持しつつ機械的強度に優れ、安価に製造し易い圧電セラミックスおよびこれを用いた圧電デバイスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 この種の圧電セラミックスは、セラミック共振子、セラミックフィルタ等々の圧電デバイスに広く応用されている。

【0003】 このうち高周波セラミック共振子などの高周波用圧電素子には、上述したPZT系材料やPT系材料、さらにこれらに第2成分または第3成分を置換および添加物を加えたセラミック材料が用いられている（たとえば、特開平5-58724号公報参照）。

【0004】 圧電素子のような大振幅で駆動するデバイスにおいては、衝撃は勿論のこと、入力電圧を上げて大振幅で励振させてもノード点と呼ばれる応力集中点で破壊するおそれがあることから、圧電セラミックデバイスには、特に薄型化するに際しては、圧電特性を維持しつつ、こうした機械的強度が充分に大きいことが必要とされる。

【0005】 たとえば、特開平6-112542号公報では、圧電セラミックスにおいては空孔等の結晶欠陥と機械的強度とに大きな相関があるため、原料粉の粒子径

を小さくして比表面積を $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下にするとともに、650°C以下で仮焼きし、素子の結晶粒子径を1μm以下にすることが提案されている。

【0006】 また、圧電特性の一つである電気機械結合係数 $k_t$ を向上させるために、ホットホーリング法を用いることが提案されている（1984年12月発行、京都大学工学博士論文参照）。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、原料粉を微粉化することにより機械的強度を向上させる方法では、微粉化工程が別途必要となり、また微粉化された原料粉は、圧電セラミックデバイスを製造する上で取り扱い性がきわめて悪い。

【0008】 また、ホットホーリング法を用いて電気機械結合係数 $k_t$ を高める方法では、高価な設備を必要とするためコストアップになるといった問題があった。

【0009】 本発明の目的は、圧電特性および機械的強度に優れ、安価に製造し易い圧電セラミックスおよびこれを用いた圧電セラミックデバイスを提供することである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するためには、本発明に係る圧電セラミックスは、ピスマス層状化合物を含み、焼結後の炭素量が5.3質量ppm未満であることを特徴とする。

【0011】 焼結後に含まれる炭素量は、圧電体の原料である炭酸塩および有機バインダに含まれる炭素成分が主な原因であると考えられる。

【0012】 好ましくは、圧電特性を維持するためには、焼結後の炭素量が1.9質量ppm超である。

【0013】 好ましくは、前記ピスマス層状化合物が、組成式 $(Me^1_{1-x} Ln_x)_z Bi_z (Ti_{1-t} Me^2_t)_4 O_{1.5+y}$ で表され、前記組成式中の $x$ が $0 < x < 0.5$ 、 $y$ が $0.9 \leq y \leq 1.1$ 、 $z$ が $3.8 \leq z \leq 4.2$ 、 $t$ が $0 < t < 0.5$ 、 $\alpha$ が $0 < \alpha < 0.1$ 、 $Ln$ がランタノイド元素、 $Me^1$ がCa、BaおよびSrから選ばれる少なくとも1種の元素、 $Me^2$ がNb、Sb、Ta、WおよびVから選ばれる少なくとも1種の元素である複合酸化物を含有する。

【0014】 好ましくは、 $Me^3$ （ただし、 $Me^3$ は第一遷移金属（Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、CuおよびZnから選ばれる少なくとも1種の元素））の酸化物を、 $Me^3$  O換算で0.62質量%未満含有する。

## 【0015】

【発明の実施の形態】 本発明に係る圧電セラミックスは、焼結後の炭素量が5.3質量ppm未満、好ましくは4.8質量ppm以下である。本発明者らは、ピスマス層状化合物を含む圧電セラミックスにつき焼結後の圧電体

の炭素量に着目し、これを制御することにより、機械的強度を充分に高められる（たとえば抗折強度が320N/mm<sup>2</sup>以上）ことを見出したものである。

【0016】一方、焼結後の炭素量が19質量ppmであると、電気機械特性ktなどの圧電特性が低下するが実用的には問題がない。したがって、機械的強度を高めつつ圧電特性を維持する（たとえばktが21.5%超）ためには、焼結後の炭素量が、好ましくは19質量ppm超、より好ましくは24質量ppm以上である。

【0017】また、本発明に係る圧電セラミックスは、組成式 $(Me^1_{1-x}Ln_x)_tBi_x(Ti_{1-x}Me^2_x)_tO_{1.5+x}$ で表されるビスマス層状化合物を含有する。この種のビスマス層状化合物は、ペロブスカイト類似層が一对のBiおよびOの層の間にサンドイッチされているような層状構造を有する。

【0018】上記式中、xは、0 < x < 0.5、好ましくは0.03 ≤ x ≤ 0.3である。xはLnの原子数を表し、x、すなわちLn/Me<sup>1</sup>比を変えることで機械的品質係数(Q<sub>m</sub>)を任意に変更可能となる。xを上記範囲とすることにより、Q<sub>m</sub>を適度に大きくできる。ここで、Lnはラントノイド元素を表しているが、中でも、La、Ce、Er、Nd、Sm、Eu、Gd、DyおよびHoから選ばれる少なくとも1種の元素が好ましい。また、Me<sup>1</sup>はCa、BaおよびSrから選ばれる少なくとも1種の元素である。

【0019】上記式中、yは、0.9 ≤ y ≤ 1.1、好ましくは0.95 ≤ y ≤ 1.05である。yは(Me<sup>1</sup><sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>)サイトの原子数を表す。yを上記範囲とすることにより、機械的品質係数(Q<sub>m</sub>)を向上させる効果がある。

【0020】上記式中、zは、3.8 ≤ z ≤ 4.2、好ましくは3.95 ≤ z ≤ 4.05である。zはBiの原子数を表し、zを上記範囲とすることにより、機械的品質係数(Q<sub>m</sub>)を向上させる効果がある。

【0021】上記式中、tは、0 < t < 0.5、好ましくは0 < t ≤ 0.2である。tはMe<sup>2</sup>の原子数を表し、tを上記範囲とすることにより、強誘電性を向上させる効果がある。ここで、Me<sup>2</sup>はNb、Sb、Ta、WおよびVから選ばれる少なくとも1種の元素である。

【0022】上記式中、αは、0 < α < 0.1、好ましくは0 < α ≤ 0.05である。αを上記範囲とすることにより、機械的品質係数(Q<sub>m</sub>)を向上させる効果がある。

【0023】さらに、本発明に係る圧電セラミックスは、上述したビスマス層状化合物の他、Me<sup>3</sup>の酸化物を含有することが好ましい。ここで、Me<sup>3</sup>は第一遷移金属(Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、CuおよびZnから選ばれる少なくとも1種の元素)で

あるが、中でもMnを用いることが好ましい。

【0024】Me<sup>3</sup>の酸化物の中でも特にMnの酸化物を、上述した複合酸化物と複合添加することにより、機械的品質係数(Q<sub>m</sub>)を向上できるとともに、Q<sub>m</sub>（位相角の最大値をθ<sub>max</sub>としたときのtanθ<sub>max</sub>）であり、Xをリアクタンス、Rをレジスタンスとしたとき、共振周波数と反共振周波数との間におけるQ（=|X|/R）の最大値である。Q<sub>m</sub>が大きいほど発振が安定し、低電圧での発振が可能となる。）を著しく向上でき、その結果、発振の安定性が良好である。

【0025】Me<sup>3</sup>の酸化物の含有量は、Me<sup>3</sup>○換算で、好ましくは0.62質量%未満、より好ましくは0.60質量%以下、さらに好ましくは0.43質量%以下である。Me<sup>3</sup>の酸化物の含有量が多すぎると、絶縁抵抗が低くなつて分極処理が困難となるおそれがある。一方、上述した複合酸化物との複合添加による効果を十分に発揮させるためには、Me<sup>3</sup>の酸化物の含有量を、Me<sup>3</sup>○換算で、好ましくは0.02質量%以上、より好ましくは0.03質量%以上とする。

【0026】以上のような本実施形態に係るビスマス層状化合物は、SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>型結晶を含み、実質的にこの結晶から構成されていることが好ましいが、本発明においては完全に固溶している必要はない。また、本発明の圧電セラミックスは、全体の組成が上述した範囲内にあれば良く、完全に均質でなくても、たとえば異相を含んでも良い。

【0027】本発明に係る圧電セラミックスの結晶粒は、紡錘状ないし針状である。その平均結晶粒径は特に限定されないが、長軸方向において、好ましくは1~10μm、より好ましくは3~5μmである。

【0028】本発明に係る圧電セラミックスのキュリーポイントは、少なくとも450°C以上とすることができる、500°C以上とすることも容易である。また、Q<sub>m</sub>を、4.5MHz付近において少なくとも2000以上にでき、3000以上とすることも容易である。

【0029】本発明に係る圧電セラミックスは、たとえば以下のようにして製造できる。

【0030】まず、出発原料として、酸化物、または、焼成により酸化物に変わりうる化合物、例えば、炭酸塩、水酸化物、シウ酸塩、硝酸塩等の粉末を用意し、これらをポールミル等により湿式混合する。こうした出発原料の平均粒径は、1.0~5.0μmであることが好ましい。

【0031】次いで、仮焼きを行う。仮焼きは、800~1000°Cの温度で1~3時間程度行うことが好ましい。この仮焼きは、大気中で行つても良く、また大気中よりも酸素分圧が高い雰囲気または純酸素雰囲気で行つても良い。

【0032】次いで、得られた仮焼物をスラリー化し、

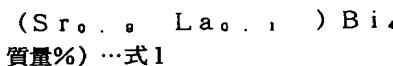
ボールミル等を用いて湿式粉碎する。このとき、スラリーの溶媒として、水もしくはエタノールなどのアルコール、または水とエタノールとの混合溶媒を用いることが好ましい。湿式粉碎は、仮焼き材料の平均粒径が0.5~2.0 μm程度となるまで行うことが好ましい。

【0033】湿式粉碎されたスラリーを乾燥した後、仮焼物の粉末にバインダーを添加して、プレス成形する。バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールに分散剤を添加したもの、エチセルロースなど、一般的に用いられる有機バインダーを挙げることができる。

【0034】バインダーを添加してプレス成形したのち、脱バインダー処理を行う。この脱バインダー処理は、300~700°Cの温度で0.5~5時間程度行うことが好ましい。脱バインダー処理は、大気中で行っても良く、また大気中よりも酸素分圧が高い雰囲気または純酸素雰囲気で行っても良い。

【0035】脱バインダー処理を行ったのち、好ましくは1100~1350°Cの温度で0.5~5時間程度焼成する。焼成は大気中で行ってもよく、大気中よりも酸素分圧の低い雰囲気や高い雰囲気、あるいは純酸素雰囲気で行ってもよい。

【0036】なお、脱バインダー工程と焼成工程とは連続して行っても良く、別々に行っても良い。\*



【0041】この出発原料を充分に混合したのち、800°Cで2時間仮焼きし、得られた仮焼き物に水を添加してスラリーとし、ボールミルを用いて湿式粉碎した。この湿式粉碎は、仮焼き物の平均粒径が1.5 μm程度となるまで行った。

【0042】スラリーを乾燥後、仮焼き物の粉末100質量%に、バインダーとしての水を1質量%添加し、これを4トン/cm<sup>2</sup>の圧力で、縦20mm×横20mm×高さ15mmの形状にプレス成形した。

【0043】次いで、このプレス成形品を、大気中において、300°C×1時間の脱バインダ処理を行い、これに連続して1230°C×4時間の焼成を行って、圧電セラミックスの原試料を得た。

【0044】この原試料について、アルキメス法を用いた密度測定を行った。また、炭素・硫黄分析装置（堀場製作所製EMIA520）を用いて炭素量を測定した。この分析装置は、高周波加熱による酸素気流で原試料を燃焼させ、赤外線吸収により炭素量を測定するものである。これらの結果を表1に示す。

【0045】次に、上述した原試料を、厚さ0.5mmに加工したのち、両主面にCuを蒸着させ、さらにシリコンオイル中において、250°C×1分、8~10kV/mmの電界を印加することで分極処理を施した。次いで、Cu電極を除去した後、素子形状が7.0×4.5

\*【0037】このようにして製造される本発明に係る圧電セラミックスは、たとえば、圧電セラミックスレゾネータ、フィルターなどの圧電セラミック素子、および高温用圧力センサーなどの各種圧電デバイスの圧電体に用いて好適である。使用モードは特に限定されず、例えば厚み縦振動や厚みすべり振動等のいずれのモードも利用可能である。

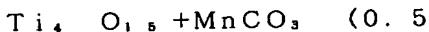
【0038】以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明はこうした実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0039】

【実施例】次に、本発明の実施の形態をより具体化した実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。但し、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0040】実施例1

出発原料として炭酸ストロンチウムSrCO<sub>3</sub>、酸化ランタンLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、酸化ビスマスBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、20酸化チタンTiO<sub>2</sub>および炭酸マンガンMnCO<sub>3</sub>を用い、これらの粉末を下記の組成式（式1）になるよう秤量、配合して、各配合物をボールミルにより湿式混合した。



mmとなるようにダイシングを行い、両主面にAg電極を取り付け、これを圧電特性の測定用試料とした。この圧電特性測定用試料について、日本電子材料工業会規格30EMAS-6100に準拠して電気機械結合係数k<sub>t</sub>（%）を測定した。k<sub>t</sub>は共振周波数および反共振周波数から求めた。この結果を表1に示す。

【0046】さらに、上述した原試料を、縦2mm×横4mm×厚み0.4mmに加工し、これを機械的強度の測定用試料とした。この機械的強度測定用試料について、日本工業規格JIS R 1601に準拠した抗折試験をディジタル荷重試験機を用いて行った。この結果を表1に示す。

【0047】実施例2

40実施例1において、バインダーとして水に代えてポリビニルアルコールと分散剤を用いた以外は、実施例1と同じ条件で原試料、圧電特性測定用試料および機械的強度測定用試料を作成し、密度、炭素量、抗折強度および電気機械結合係数を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0048】実施例3

実施例1において、バインダーとして水に代えてエチセルロースを用いた以外は、実施例1と同じ条件で原試料、圧電特性測定用試料および機械的強度測定用試料を作成し、密度、炭素量、抗折強度および電気機械結合係数

数を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0049】実施例4

実施例1において、脱バインダー温度を500°Cとした以外は、実施例1と同じ条件で原試料、圧電特性測定用試料および機械的強度測定用試料を作成し、密度、炭素量、抗折強度および電気機械結合係数を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0050】実施例5

実施例2において、脱バインダー温度を500°Cとした以外は、実施例2と同じ条件で原試料、圧電特性測定用試料および機械的強度測定用試料を作成し、密度、炭素量、抗折強度および電気機械結合係数を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0051】実施例6

実施例1において、脱バインダー温度を700°Cとした以外は、実施例1と同じ条件で原試料、圧電特性測定用試料および機械的強度測定用試料を作成し、密度、炭素量、抗折強度および電気機械結合係数を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0052】実施例7

実施例6において、バインダーとして水に代えてエチルセルロースを用いた以外は、実施例6と同じ条件で原試料、圧電特性測定用試料および機械的強度測定用試料を\*

表1

	バインダー	脱ハイ温 度 (°C)	焼結後の炭素量 (質量ppm)	抗折強度 (N/mm <sup>2</sup> )	k <sub>t</sub> (%)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
実施例1	水	300	41	344.8	22.83	7.26
実施例2	PVA+分散剤	300	43	362.5	22.88	7.23
実施例3	エチルセルロース	300	28	371.2	22.89	7.26
実施例4	水	500	30	350.3	22.87	7.26
実施例5	PVA+分散剤	500	24	354.3	22.91	7.22
実施例6	水	700	20	374.7	22.83	7.28
実施例7	エチルセルロース	700	23	385.5	22.87	7.25
比較例1	エチルセルロース	500	15	398.2	21.00	7.26
比較例2	PVA+分散剤	700	19	377.7	21.50	7.26
比較例3	水	なし	53	319.0	22.83	7.28

【0057】以上の結果から、焼結後の炭素量が19質量ppmであると(比較例2)、電気機械結合係数k<sub>t</sub>が21.00%となり、特に圧電セラミックスをフィルタに応用した場合には信号の通過域が制限されるものの実用的には問題がない。また、焼結後の炭素量が53質量ppmであると(比較例3)、抗折強度が319N/mm<sup>2</sup>であり、若干機械的強度に劣るものの実用的には問題がない。

【0058】これに対して、焼結後の炭素量が20質量

\*作成し、密度、炭素量、抗折強度および電気機械結合係数を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0053】比較例1

実施例7において、脱バインダー温度を500°Cとした以外は、実施例7と同じ条件で原試料、圧電特性測定用試料および機械的強度測定用試料を作成し、密度、炭素量、抗折強度および電気機械結合係数を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0054】比較例2

10 実施例5において、脱バインダー温度を700°Cとした以外は、実施例5と同じ条件で原試料、圧電特性測定用試料および機械的強度測定用試料を作成し、密度、炭素量、抗折強度および電気機械結合係数を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0055】比較例3

実施例1において、脱バインダーを行わなかった以外は、実施例1と同じ条件で原試料、圧電特性測定用試料および機械的強度測定用試料を作成し、密度、炭素量、抗折強度および電気機械結合係数を測定した。これらの

20 結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

ppm～43質量ppm(実施例1～7)である場合には、電気機械結合係数k<sub>t</sub>は22.83%～22.91%と充分に大きく、抗折強度も344.8N/mm<sup>2</sup>～398.2N/mm<sup>2</sup>と充分に大きかった。

【0059】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、圧電特性および機械的強度に優れ、安価に製造しやすい圧電セラミックス、およびこれを用いた圧電セラミックデバイスを提供できる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G030 AA08 AA09 AA10 AA11 AA13  
AA16 AA19 AA20 AA21 AA22  
AA24 AA25 AA27 AA28 AA29  
AA31 AA32 AA42 AA43 BA10  
CA03 GA09  
4G031 AA04 AA05 AA06 AA09 AA11  
AA13 AA14 AA15 AA16 AA18  
AA19 AA21 AA22 AA23 AA26  
AA34 AA35 BA10 CA03 GA02